

1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06116587 A

(43) Date of publication of application: 26.04.1994

(51) Int. Cl. C11D 1/722
C11D 17/00

(21) Application number: 04289402
(22) Date of filing: 02.10.1992

(71) Applicant: LION CORP
(72) Inventor: HAMA ITSUO
TAKAHASHI MASAHIRO
SAKAKI MEIKO
NAKAMURA HIROSHI

(54) LOW FOAMABLE NONIONIC SURFACTANT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a low foamable nonionic surfactant useful as a fiber scouring agent, a detergent for automatic dish washer, etc., by subjecting an alkylene oxide to addition polymerization to the end of a specific polyoxyethylene alkyl ether.

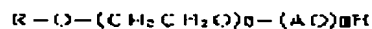
CONSTITUTION: A 3C or higher alkylene oxide is subjected to addition polymerization to the end of a polyoxyethylene alkyl ether of formula I (R is alkyl or alkenyl; n is the number of addition mols of ethylene oxide) satisfying the correlation of formula II (n_{max} is the number of addition mols of ethylene oxide with highest wt. % T_i is wt. % polyoxyethylene alkyl ether having i mol of addition mols) in an autoclave at 180°C under 3 atm in the presence of a catalyst comprising aluminum nitrate and magnesium oxide to give the objective non-ionic surfactant of formula III (AO is 3C or higher alkylene oxide; m is the number of addition mols of 3C or higher alkylene oxide) having low foaming properties and excellent permeation force.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



$$\sum_{i=n_{max}-2}^{i=n_{max}+2} T_i \geq 55\% \quad II$$

II



III

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116587

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl.⁵

C11D 1/722
17/00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-289402

(22)出願日 平成4年(1992)10月2日

(71)出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72)発明者 浜 逸夫

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 高橋 正弘

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72)発明者 榊 銘子

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74)代理人 弁理士 臼村 文男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低起泡性非イオン界面活性剤

(57)【要約】 (修正有)

【構成】

$$\sum_{i=n_{MAX}-2}^{i=n_{MAX}+2} Y_i \geq 55 \text{重量\%}$$

(n_{MAX} :最も重量%の多いエチレンオキシドの付加モル数、 Y_i :付加モル数が*i*モルのポリオキシエチレンアルキルエーテルの重量%)を満足する一般式1のポリオキシエチレンアルキルエーテルの末端に、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の炭素数3以上のアルキレンオキシドが付加重合している一般式2のポリオキシエチレンポリオキシアルキレンアルキルエーテルである低起泡性非イオン界面活性剤。

$R-O-(CH_2CH_2O)_nH$ (1)

(R :アルキル基またはアルケニル基、 n :エチレンオキシドの付加モル数)

$R-O-(CH_2CH_2O)_n-(AO)_mH$ (2)

(R , n :一般式1に同じ、 AO :炭素数3以上のアルキレンオキシド、 m :炭素数3以上のアルキレンオキシドの付加モル数)

【効果】 低起泡性かつ易生分解性であり、浸透性等の界面活性機能に優れ、繊維精練剤等の工業用洗浄剤基剤、あるいは自動食器洗い機用洗剤等の家庭用洗浄剤基剤として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1で表わされ、かつ数1

【化1】 $R-O-(CH_2CH_2O)_nH$

(R: アルキル基またはアルケニル基

n: エチレンオキシドの付加モル数)

【数1】

$$\sum_{i=n_{MAX}-2}^{i=n_{MAX}+2} Y_i \geq 55 \text{重量\%}$$

(n_{MAX}: 最も重量%の多いエチレン
オキシドの付加モル数Y_i: 付加モル数がiモルの
ポリオキシエチレン
アルキルエーテルの重量%)

を満足するポリオキシエチレンアルキルエーテルの末端に、炭素数3以上のアルキレンオキシドが付加重合していることを特徴とする化2で表わされる低起泡性非イオン界面活性剤。

【化2】 $R-O-(CH_2CH_2O)_n-(AO)_mH$

(R, n: 化1に同じ

AO: 炭素数3以上のアルキレンオキシド

m: 炭素数3以上のアルキレンオキシドの付加モル数)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、生分解性が良く、浸透性に優れた低起泡性非イオン界面活性剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より低起泡性非イオン界面活性剤としては、ポリオキシプロピレングリコールにエチレンオキシドを付加重合させたプルロニック系に代表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーまたは、高級アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシドが付加重合したポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル系非イオン界面活性剤が一般的に用いられている。

【0003】しかしながら、前者は、低起泡性であるけれども浸透性等の界面活性剤としての機能は弱い。後者は、界面活性剤機能は前者よりは優れるものの、低起泡性は必ずしも満足されていない。

【0004】繊維精練剤等の工業用洗浄剤の分野では、低起泡性、易生分解性であり、かつ浸透性等の界面活性機能の優れた非イオン界面活性剤が訴求されているが、これらをすべて満たすものはない。そのため、現状では、低起泡性および生分解性に難があるが、浸透性等に優れる所からポリオキシエチレンアルキルフェニル系の非イオン界面活性剤が用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低起泡性かつ易生分解性であり、しかも浸透性等の界面活性機能に

(2)

2

優れた非イオン界面活性剤を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の低起泡性非イオン界面活性剤は、化3で表わされ、かつ、数2

【0007】

【化3】 $R-O-(CH_2CH_2O)_nH$

(R: アルキル基またはアルケニル基

n: エチレンオキシドの付加モル数)

10 【0008】

【数2】

$$\sum_{i=n_{MAX}-2}^{i=n_{MAX}+2} Y_i \geq 55 \text{重量\%}$$

(n_{MAX}: 最も重量%の多いエチレン
オキシドの付加モル数Y_i: 付加モル数がiモルの
ポリオキシエチレン
アルキルエーテルの重量%)

20 を満足するポリオキシエチレンアルキルエーテルの末端に、炭素数3以上のアルキレンオキシドが付加重合している化4で表わされる化合物である。

【0009】

【化4】 $R-O-(CH_2CH_2O)_n-(AO)_mH$

(R, n: 化3に同じ

AO: 炭素数3以上のアルキレンオキシド

m: 炭素数3以上のアルキレンオキシドの付加モル数)

【0010】

30 【発明の実施態様】前記化3のポリオキシエチレンアルキルエーテルの出発原料であるアルコールとしては、炭素数2~30の直鎖または分岐の一级又は二级アルコールが好ましく、より好ましくは炭素数6~20のアルコールが良い。これらアルコールは、単独で用いられるだけでなく、2種以上の混合物として用いることもできる。

【0011】また、前記化3のポリオキシエチレンアルキルエーテルにおけるエチレンオキシドの平均付加モル数nは、3~20が好ましく、より好ましくは5~15である。

40

【0012】さらに、前記化3のポリオキシエチレンアルキルエーテルにおいて、エチレンオキシドは狭い付加モル分布でアルコールに付加していることが必要であり、具体的には、以下の数3を満たす必要があり、好ましくはナロー度 ≥ 70 重量%である。

【0013】

【数3】

$$\text{ナロ一度} = \sum_{i=n_{\text{MAX}}-2}^3 i = n_{\text{MAX}} + 2 \quad Y_i \geq 55 \text{重量\%}$$

(n_{MAX} : 最も重量%の多いエチレン
オキシドの付加モル数)

Y_i : 付加モル数が i モルの
ポリオキシエチレン
アルキルエーテルの重量%)

【0014】上記ナロ一度を表わす方式は、例えば付加
モル数 $n=7$ のものが最も多いとすると、付加モル数 5
~9 のものがポリオキシエチレンアルキルエーテル中の
55 重量%以上を占めることを意味する。

【0015】本発明の条件を満たす狭いエチレンオキサ
イド付加モル分布をもったポリオキシエチレンアルキル
エーテルの製造法は、特に限定されるものではなく、高
級アルコールとエチレンオキサイドから常法により合成
した反応生成物から、蒸留等により必要分子量範囲のも
のを分取することにより得られる。

【0016】また、特開平 1-164437 号公報記載
の方法を用いれば、狭いエチレンオキサイド付加モル分
布を有するポリオキシエチレンアルキルエーテルを容易
に得ることができる。

【0017】狭いエチレンオキサイド付加モル分布をも
つポリオキシエチレンアルキルエーテルに、炭素数 3 以
上のアルキレンオキサイド、好ましくは炭素数 3~4 の
アルキレンオキサイドを付加重合することにより、本発
明の非イオン界面活性剤が得られる。なお、本発明では
炭素数 3 と 4 等の混合アルキレンオキサイドを付加重合
せしめてもよい。

【0018】アルキレンオキサイドの付加モル数 m は、
1~20 が好ましく、より好ましくは 2~10 である。
アルキレンオキサイドの付加する位置については、鋭意
検討の結果、ポリオキシエチレンアルキルエーテル構造
末端にアルキレンオキサイドをブロック重合した時に、
最も低起泡性であり、浸透性に優れた非イオン界面活性
剤の得られることが見い出された。

【0019】上記の狭いエチレンオキサイド付加モル分
布をもったポリオキシエチレンアルキルエーテルに、さ
らに炭素数 3 以上のアルキレンオキサイドを付加重合し
て得る方法は、特に限定されない。

【0020】しかしながら、例えば、特開平 1-164
437 号公報記載の方法により、アルキレンオキサイド
もまた狭い付加モル分布で付加重合した場合には、アル
カリ触媒により、アルキレンオキサイドを広い付加モル
分布で付加重合した場合に比べ、より優れた低起泡性お
よび浸透力を示す。この製造方法によれば、3 価のアル
ミニウム (Al) イオン、ガリウム (Ga) イオン、イン
ジウム (In) イオン、タリウム (Tl) イオン、コ
バルト (Co) イオン、スカンジウム (Sc) イオン、
ランタン (La) イオンおよび 2 価のマンガン (Mn)

(3)

特開平 6-116587

4

イオンから選ばれる金属イオンの 1 種以上が添加された
酸化マグネシウムからなる非強塩基性アルコキシル化触
媒の存在下に、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの
末端にアルキレンオキサイドを付加重合させることがで
きる。

【0021】

【発明の効果】本発明の非イオン界面活性剤は、低起
泡性かつ易生分解性であり、また、浸透性等の界面活性
能に優れており、繊維精練剤等の工業用洗浄剤基剤とし
て、あるいは、自動食器洗い機用洗剤等の家庭用洗浄剤
基剤として有用に用いることができる。

【0022】

【実施例】

実施例 1

1% 硝酸アルミニウム水溶液 500 g に酸化マグネシ
ウム 20 g を加え、充分攪拌した後、蒸発乾固した。次
いで 110℃ で一夜乾燥した後、粉碎し、窒素気流中で徐
々に昇温して、600℃ で 2 時間加熱処理して触媒を得
た。

【0023】次に、オートクレーブ中に水分含量 100
ppm のラウリルアルコール 120 g および上述の触媒
2.5 g を仕込み、オートクレーブ内を窒素で置換した
後、攪拌しながら昇温した。次いで、温度を 180℃、
圧力を 3 atm に維持しつつ、エチレンオキサイド 19
8 g を導入し、約 2 時間反応させた。このようにして得
られたポリオキシエチレンラウリルエーテルのエチレン
オキシドの平均付加モル数は、7.0 であった。また、
そのエチレンオキサイド付加モル分布は、図 1 の曲
線 A のようであり、ナロ一度 85 重量% であった。

【0024】さらに、オートクレーブの温度 180℃、
圧力 3 atm を維持しつつ、プロピレンオキサイド 11
2 g を導入し、約 1 時間反応させた。得られたポリオキ
シエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテルの平
均プロピレンオキサイド付加モル数は、3.0 であっ
た。反応液を 80℃ まで冷却した後、触媒を濾別した。
このようにして得られた生成物を用い、下記に示す方法
で表面張力低下能、起泡力、浸透力を測定した。測定結
果は後記表 1 に示す。

【0025】(1) 表面張力: Wilhelmy 法

温度 25℃ で測定。

(2) 起泡力: Ross-Miles 法

温度 25℃、濃度 0.1% の条件で、落下直後および 5
分後に測定。

(3) 浸透力: Draves 法

温度 25℃、濃度 0.1% の条件で、ウール 100% で
大きさ 3×20 cm の試験布を用いて測定。

【0026】実施例 2

実施例 1 と同様の方法で、エチレンオキサイドの平均付
加モル数が 7.0 であるポリオキシエチレンラウリルエ
ーテルを得た。この反応液を 80℃ まで冷却した後、触

媒を濾別した。

【0027】次に、オートクレーブ中に上記のポリオキシエチレンラウリルエーテル200gおよび、触媒として30%NaOH6.1gを仕込み、オートクレーブ内を窒素で置換した後、攪拌しながら減圧で130℃まで昇温して脱水した。次いで、さらに180℃まで昇温し、圧力を3atmに維持しつつ、プロピレンオキサイド70gを導入し反応させた。得られたポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテルの平均プロピレンオキサイド付加モル数は、3.0であった。このようにして得られた生成物を用い、起泡力、浸透力を測定した。測定結果を表1に示す。

【0028】比較例1

オートクレーブ中に水分含量100ppmのラウリルアルコール120gおよび、触媒として30%NaOH4.0gを仕込み、オートクレーブ内を窒素で置換した後、攪拌しながら減圧で130℃まで昇温して脱水した。次いで、180℃まで昇温し、圧力を3atmに維持しつつ、エチレンオキサイド198gを導入し反応させた。このようにして得られたポリオキシエチレンラウリルエーテルの平均エチレンオキサイド付加モル数は、7.0であった。また、そのエチレンオキサイド付加モル分布は、図1の曲線Bのようであり、ナロー度40重量%であった。

【0029】さらに、オートクレーブの温度180℃、圧力3atmを維持しつつ、プロピレンオキサイド11

2gを導入し反応させた。得られたポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテルの平均プロピレンオキサイド付加モル数は、3.0であった。このようにして得られた生成物を用い、表面張力低下能、起泡力、浸透力を測定した。測定結果を実施例1と比較し、表2に示す。

【0030】比較例2

オートクレーブ中に水分含量100ppmのラウリルアルコール120gおよび実施例1と同様の触媒2.5gを仕込み、オートクレーブ内を窒素で置換した後、攪拌しながら昇温した。次いで、温度を180℃、圧力を3atmに維持しつつ、エチレンオキサイド198gとプロピレンオキサイド112gとを前もって混合したものを導入し、反応させた。次いで、反応液を80℃まで冷却した後、触媒を濾別した。このようにして得られた生成物を用い、表面張力低下能、起泡力、浸透力を測定した。測定結果を表2に示す。

【0031】比較例3

市販のブルニック系低起泡性非イオン活性剤であるエバン740（第一工業製薬製）およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（平均エチレンオキサイド付加モル数7.5）であるノイゲンEA120（第一工業製薬製）について表面張力低下能、起泡力、浸透力を測定した。測定結果を表3に示す。

【0032】

【表1】

	実施例1	実施例2
物質名：	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン ラウリルエーテル	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン ラウリルエーテル
構造又は性状：		
平均EO付加モル数	7	7
平均PO付加モル数	3	3
EO重合方式：触媒	Al ³⁺ /MgO	Al ³⁺ /MgO
ナロー度	85	85
PO重合方式：触媒	Al ³⁺ /MgO	NaOH
付加モル分布	ナロー	ブロード
PO位置	末端ブロック重合	末端ブロック重合
評価：		
表面張力 (dyne/cm)	29	30
起泡力 (mm)：直後	瞬時に破泡測定不可	60
5分後	3	10
浸透力 (sec)	4	5
生分解性	○	○

EO：エチレンオキサイド

PO：プロピレンオキサイド

EOナロー度：数4の通り

【0033】

【数4】

$$\text{ナロー度} = \sum_{i=n_{\text{MAX}}-2}^{i=n_{\text{MAX}}+2} Y_i$$

*【0034】
【表2】

(n_{MAX} : 最も重量%の多いエチレン
オキサイドの付加モル数)

Y_i : 付加モル数が i モルの
ポリオキシエチレン
アルキルエーテルの重量%)

*

	比較例 1	比較例 2
物質名 :	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン ラウリルエーテル	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン ラウリルエーテル
構造又は性状 :		
平均EO付加モル数	7	7
平均PO付加モル数	3	3
EO重合方式 : 触媒	NaOH	Al ³⁺ /MgO
ナロー度	40	—
PO重合方式 : 触媒	NaOH	Al ³⁺ /MgO
付加モル分布	ブロード	—
PO位置	末端ブロック重合	EOとランダム重合
評価 :		
表面張力 (dyne/cm)	31	32
起泡力 (mm) : 直後	72	79
5 分後	17	18
浸透力 (sec)	6	7
生分解性	○	○

EO : エチレンオキサイド 【0036】

PO : プロピレンオキサイド 【表3】

EOナロー度 : 数5の通り 30

【0035】

【数5】

$$\text{ナロー度} = \sum_{i=n_{\text{MAX}}-2}^{i=n_{\text{MAX}}+2} Y_i$$

(n_{MAX} : 最も重量%の多いエチレン
オキサイドの付加モル数)

Y_i : 付加モル数が i モルの
ポリオキシエチレン
アルキルエーテルの重量%)

40

	比較例 3	
物質名 :	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン ブロックポリマー	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル
商品名 :	エバン740	ノイゲンEA120
構造又は性状 :		
平均EO付加モル数	30.3	7.5
平均PO付加モル数	34.5	—
POの重合方式	ブロック重合	—

9

10

評価:

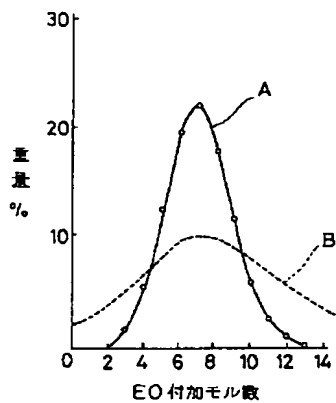
表面張力 (dyne/cm)	42	30
起泡力 (mm) : 直後	44	102
5 分後	21	86
浸透力 (sec)	24	7
生分解性	×	×

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1と比較例1で得られたポリオキシエチレンラウリルエーテルのエチレンオキサイド付加モル分布を比較する図である。曲線Aは実施例1、曲線Bは比

較例1を示す。縦軸は各エチレンオキサイド付加物成分の重量%を示し、横軸はEO（エチレンオキサイド）付加モル数を示す。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 中村 弘史
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内